

<報文>鐵鑛石の燒結に関する研究(第3報)： 燒結鑛の二，三の性質

著者	的場 幸雄，三本木 貢治，高橋 愛和
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻号	8
ページ	2
発行年	155-167
URL	1953-03-25
	http://hdl.handle.net/10097/32132

鐵鑛石の焼結に關する研究 (第3報)

焼結鑛の二、三の性質

的 場 幸 雄* 三 本 木 貢 治** 高 橋 愛 和**

Study on Sintering of Iron Ores. (III) Some Properties of Sintered Ores.
By Sachio MATOBA, Koji SANBONGI and Yoshikazu TAKAHASHI.

Some laboratory tests were carried out on the commercial sinters which were produced by several principal iron works in Japan. Their crushing strength, S. K. porosity and relative reducibility were determined and their structures were also examined microscopically. Relations between the values obtained from these tests and their chemical composition were discussed.

From the results, it was found that the most important factor which affected the strength and the relative reducibility of sinters was the oxidation degree of sinters. Correlation between the strength and the oxidation degree, and that between the relative reducibility and the oxidation degree were obtained as follows:

$$S = -0.808(x - 90.58) + 78.05 \pm 2.81$$

$$\log k = 0.0737(x - 90.72) + 1.7366 \pm 0.124$$

where S: Strength Index,
k: comparative reducibility,
x: oxidation degree.

(Received Nov. 10, 1952)

1. 緒 言

鐵鋼需要の増大に伴ふ鐵鑛資源の消耗は高爐作業の合理化の促進と相俟つて、高爐裝入物の具備すべき條件に對する深い關心を呼び起し、その爲鐵鑛石の豫備處理に對する熱意が今日程大きく浮び上つて來たことは嘗てないことであらう。^{1) 2) 3)}

高爐裝入物としての鐵裝入物は鐵分が高く有害元素の少いことが望ましいことは勿論であるが、適當な粒度を有する塊狀のもので、硬く、裝入密度が大きく、更に被還元性が良好であることが望ましいことは異論のない所である。然し乍ら焼結鑛の場合には焼結作業本來の特性の爲に上記の要求を全面的に満すことは困難であり、従つて米國に於ても或る協議會で“良き焼結鑛”を如何に定義すべきかと云ふことが問題にされた際、何等結論を得ることが出来なかつたと報告されているが、それも故なしとしない。⁴⁾ 即ち焼結鑛の多孔質と云ふ特性は大なる裝入密度と云ふ要求に對しては先づ決定的な缺點であり、更に從來の理解に依れば、焼結鑛の強度と被還元性の間には相反關係があつて、強度を確保する爲には被還元性を犠牲にしなければならず、被還元性を優先せしめようと思へば強度を犠牲にしなければならぬと考へられている。焼結鑛はそもそも粉鑛石を固めることがその目的であつたが故に、先づ強度に對する要求が重んぜられ、所謂還元焼結法と云ふべき酸化度の低い、或る場合にはファイヤライトの如きものを作つても硬いものを作ることが望ましいと考へられ、その場合起るであろう被還元性の低下は多孔質と云ふ性質に依つて補はれると説明されて來た。^{5) 6)}

その後焼結鑛の研究や實際の高爐操業に於ける經驗は、やはりファイヤライトの如き還元困難

選鑛製鍊研究所報告 第147號

* 東北大學工學部金屬工學科 選鑛製鍊研究所兼職

** 東北大學選鑛製鍊研究所

1) Joseph, T. L.: 鐵鋼, 37 (1951), 481.

2) Joseph, T. L.: Metals Tech. T. P. No. 2021 (Mar., 1946).

3) Towndrow, R. P.: Metallurgia, 44 (July 1951) 17.

4) Rose, E. R.: in "Discussion" J. Metals, 185 (1949), 836.

5) Schwartz, G. M.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Iron Steel Div. 84 (1929), 39.

6) 山田賀一: 鐵鋼, 12 (1926), 431.

なものを生成せしめることは焼結鑛の場合にも好ましくなく、更に高爐の合理的な操業を考へる場合には勿論強度もおろそかに出来ないが被還元性も大いに考慮さるべきであると被還元性に對する關心が高められて來た。^{7) 8)}

焼結鑛に於て強度と被還元性との何れを優先せしめるべきかに就いては今日尙意見の一致を見ない。例へば最近英國に於て發表されている多くの報告に於ては先づ以て強度を確保することの必要性が強調されている。然しこの場合に於てもファイヤライトの如き還元困難なものの生成は出来るだけ避けなければならないと云ふ考慮が拂はれている。^{9) 10) 11) 12) 13)} 一方 Joseph 等は高爐内に於ける装入物の強度は寧ろコークスに頼るべきであつて、焼結鑛に於ては被還元性を優先せしむべきことを主張しているが、^{1) 2)} 出来る限り被還元性を良くしようと云ふ努力はスウェーデンに於て顯著であつて、所謂“ヘマタイト焼結鑛”或は“スウェーデン焼結鑛”と呼ばれる如く著しく酸化度の高い焼結鑛を作る研究が行はれその目的を達しつゝある。^{14) 15) 16) 17)}

如何なる性質を有する焼結鑛を作るべきかは、尙今後の研究と實際操業に於ける判斷に俟たねばならぬ點があるであらうし、又そのことは原料鑛石の性質、高爐操業の條件等に依つて必ずしも劃一的に決められるべきものとは考へないが、焼結鑛は焼結法の操業を適當に考慮調節することに依つてその性質の調節が或る程度可能であると云ふ認識は焼結技術の基盤を形成するものであり、出来るれば強度も十分に且つ被還元性も良い焼結鑛への努力が拂はれていることは特筆すべきことであらう。斯様な段階にあつて焼結鑛の性質を調査検討し、その性質を適確に規定し得る試験方法を確立し、而してそれ等の性質が製鍊の際果すべき役割を明確にすることは極めて必要なことであらう。

従來に於ても焼結鑛に就いて種々の性質の検討が示唆されてゐるがその主なものを挙げれば次の如くである。⁹⁾

- i) FeO 含有量並びに酸化度. ii) SiO₂ 含有量. iii) CaO 含有量. iv) ファイヤライト.
- v) 脱硫率. vi) 未焼結部分の含有率. vii) 熔融度合. viii) 粒度分布並びに最大, 最小寸法.
- ix) 氣孔率. x) 強度. xi) 被還元性. xii) 顯微鏡組織. xiii) 耐風化性.

我が國に於ても學振第54小委員會に於て、國內資源活用の一環として焼結鑛の問題が取上げられている。この報告もその一つで我國の主な製鐵所にて生産している焼結鑛を中心に、焼結鑛の性質の中化學組成、強度、氣孔率、被還元性、顯微鏡組織等について試験し、それ等の關係を考察せるものである。

2. 化 學 組 成

この試験に使用せる焼結鑛の主な化學組成は第1表に示す如きもので、比較の爲試験の行はれた2, 3の鑛石に就いても併記してある。尙之等の焼結鑛試料の中 K は細胞型に近いものであり L, M は典型的細胞型に屬するものであり M は砂鐵を原料としたものである。焼結鑛の化學組成については SiO₂, CaO と共にその酸化度が重要である。

SiO₂ は成可く小いに越したことはないが、之等焼結鑛は一般に高く 10% を越えるものが多い。

7) Agnew, C. E.: Metals Tech. T. P. 956 (Aug. 1938).

8) Greenawalt, J. E.: Metals Tech. T. P. 936 (Sept. 1938).

9) Saunders, H. L. and H. J. Tress: J. Iron Steel Inst. 152 (1945), 302.

10) Elliot G. D. and N. D. Macdonald: J. Iron Steel Inst. 167 (1951), 261.

11) Voice, E. W., C. Lang and P. K. Gledhill: J. Iron Steel Inst. 167 (1951), 393.

12) Gillings, D. W., E. W. Voice, C. Lang, and P. K. Gledhill: J. Iron Steel Inst. 167 (1951), 400.

13) Gillings, D. W.: Blast Furnace Steel Plant, 40 (1952), 663.

14) Joseph, T. L.: J. Metals, 3 (1951), 507.

15) Robinson, A. W.: Proceed. Blast Furnace, Cokeoven Raw Materials, 9 (1950), 246.

16) Hessle, H.: Stahl u. Eisen, 71 (1951), 669.

17) Huysken, H.: Stahl u. Eisen, 71 (1951), 701

第1表 使用せる鑛石並びに燒結鑛の化學組成

種 類		tot Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	[O]Fe	[O]red.	酸 化 度	備 考
焼	A	56.03	39.70	36.36	13.62	0.98	20.03	20.59	83.5	褐 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 褐 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛
	B	54.70	48.50	26.73	15.88	0.85	20.53	20.51	87.5	
	C	60.22	53.45	29.37	10.06	0.88	22.60	22.61	87.6	
	D	61.55	54.32	30.30	8.10	0.74	23.07	23.40	87.7	
	E	56.18	58.64	19.51	11.72	2.41	21.97	21.30	91.3	
結	F	59.26	61.58	20.82	6.41	5.62	23.14	23.18	91.3	硫 鐵 鑛 褐 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛
	G	61.01	65.38	19.65	7.41	0.66	24.02	24.30	92.3	
	H	56.57	64.40	14.83	8.50	0.74	22.66	22.40	93.2	
	I	56.03	64.60	13.85	12.51	1.30	22.42	23.50	93.9	
	J	60.75	71.76	13.58	6.24	3.03	24.59	24.80	94.6	
鑛	K	57.99	75.86	6.38	7.24	1.91	24.25	24.32	97.5	硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛 硫 鐵 鑛
	L	55.48	77.91	1.27	8.73	2.23	23.70	24.50	99.7	
						(TiO ₂ = 12.02)				
	M	50.43	70.05	1.85	4.75		21.47	23.33	99.4	
アフ리카(赤)		66.10	93.65	0.77	4.01	0.15	28.32	27.62	100	砂 鐵
ユタ(赤)		59.10	80.21	4.37	6.15	2.26	25.48	23.75	98.8	
ゴア(褐)		55.25	75.58	3.09	4.17	0.13	23.42	25.30	98.9	
釜石(磁)		62.62	60.48	26.13	4.34	1.71	23.99	19.20	89.4	

〔註〕 [O]Fe は化學組成より計算して求めた値。[O]red. は H₂還元にて求めた値。

備考は燒結鑛の主な原料鑛石を示す。

K は細胞型に近いものであり、L、M は典型的細胞型に屬すると考へられるものである。

CaO は何れも原料鑛石中に含有されてゐるものであつて特に CaO を添加した試料はない。燒結鑛に於ける石灰の役割に就いては、自滓性裝入物の利點、生産能力の増加、^{18) - 21)} 強度を成可く害ふことなく被還元性を改善すること、^{8) 22)} 脱硫に及ぼす影響²³⁾ 等に關して注目すべき報告があるが、石灰添加の燒結鑛は尙今後の研究に残された問題であらうが終極の目的は石灰石を燒結鑛に添加して所謂自滓性の裝入原料とし、それに依つて操業すると云ふことに行くべきであらうかと察せられる。

酸化度(或は還元度)については從來種々の表示方法が用いられている。例へば Fe⁺⁺/tot. Fe²⁺; mol Fe₂O₃/mol FeO + mol Fe₂O₃²⁵⁾; 等あるが茲ではスウェーデンでよく用いられてゐる方法で表示する。^{15) 16) 23)} 即ち存在する Fe が全部 Fe₂O₃ になつた場合に有する有効酸素量に對して實際に燒結鑛が有する有効酸素量の割合を百分率で表はしたもので、FeO……66.7%; Fe₃O₄……88.9%; Fe₂O₃……100% と云ふことになる。使用せる燒結鑛は可成り酸化度の低い 83.5% (FeO=36.36%) のものから酸化度の高い 97.5 (FeO=6.38%) のもの迄可成り廣い範圍に亘つてゐる。

3. 破 碎 強 度

燒結鑛の強度に關しては、立方體を削り出してその耐壓強度を求める方法、落下強度試験、フラム試験、或はタンブラー試験等の方法があり從來は落下強度試験が廣く用いられ、最近制定された燒結鑛規格に於てもこの方法が採用されている。²⁶⁾ 落下強度試験は多量の試料を必要とし又その結果の信頼性も十分高いとは云はれない缺點を有しタンブラー試験の方がより信頼し得る値を與へると云はれてゐるが、²⁷⁾ 最近それ等の方法に對して破碎強度試験が考案實施されている。

18) Schrupp, C.: Stahl u. Eisen, 61 (1941), 785.

19) Klitzinger, K.: Stahl u. Eisen, 63 (1943), 453.

20) Wittenberg, H. und K. Meyer: Stahl u. Eisen 63 (1943), 817, 840.

21) Boos, H.: Stahl u. Eisen, 70 (1950) 1108.

22) Klärting, J.: Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1938/39), 525.

23) Tigerschild, M.: Proceed Blast Furnace, Cokeoven, Raw Materials, 9 (1950), 266.

24) Luyken W. und L. Kräber: Hitt. Keiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, 13 (1931), 247.

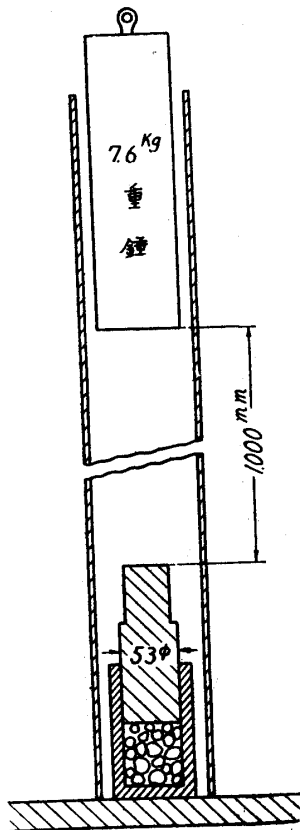
25) 大石源治, 石部 功: 鐵鋼, 17 (1931), 242.

26) 學振 54 小委報告 222. 近く鐵鋼に掲載.

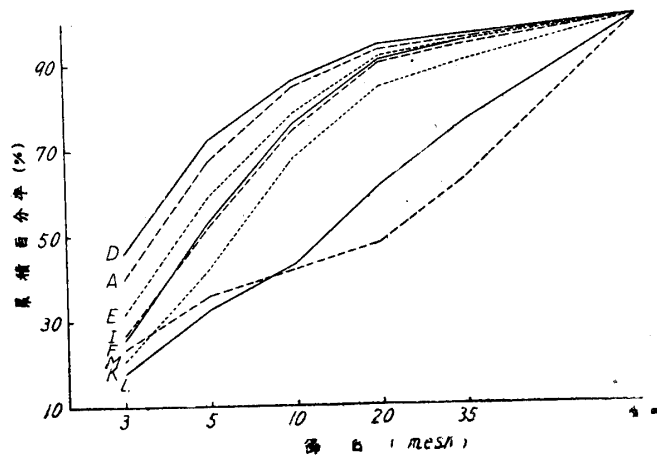
27) Hamilton F. M. and H. F. Ameen: Mining Eng. 187 (1950); 1275.

11) 12) 27) 茲では頂いた試料の量も多くないので、破碎強度試験の一つである Hamilton and Ameen²⁷⁾ の方法に倣ひ、實驗室で簡単に作れる程度の小規模のものを試作して行つて見た。

その方法は第1圖に示す様な鐵製容器の中に 3mesh~12mm の粒度を有する試料 100g を入



第1圖 破碎強度測定裝置



第2圖 破碎強度

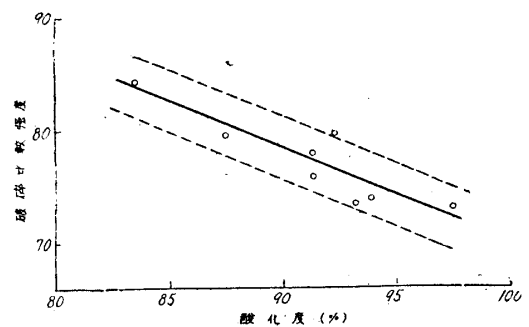
れてアンビルを置きその上に 1m の高さから鐵筒を通して 7.6kg の重錘を落下せしめ、破碎された試料を一度かき混ぜながらしてから更に第二回目の落下を行はせる。破碎後 3, 5, 10, 20, 35 mesh の篩にて篩分け第2圖に示す如く、その累積百分率を以て圖示する。第2圖は主な測定結果について 2~3 回の平均値を示したものである。酸化度の低い焼結鑛に屬する A, D が一番高く中間の酸化度である E~I はその次に位し、細胞型焼結鑛に近い K は更に一段と低く位置している。更に典型的細胞型に屬すると考へられる L, M は著しく低く位置している。L, M の試料は破碎する

際も他の試料と趣きを異にし、粉にはなり易いが左程破碎し易いとは思はれないので、實際操業の場合にもこの様な強度の低下があつたものかどうかは更に大きな試料について検討する必要がある様に思はれる。

この圖の如き結果から比較強度を求めるため、+5 mesh 及び +10 mesh の値を取ると第2表の第2欄及び第3欄に示す數値が得られる。今 +10 mesh の數値をその強度を示す比較數値として撰び、それと酸化度との關係を求めると第3圖に示す如き結果が得られる。L, M は何れもこの圖には入らないで下方に位置する。

第2表 焼結鑛の性質

種類	酸化度	強 度		氣孔率	比較還元數値	$k' = \log k$
		+5 mesh	+10 mesh			
A	83.5	67.3	84.3		14.8	1.1703
B	87.5	53.1	79.6		33.6	1.5263
C	87.6	55.9	76.1	8.6	28.0	1.4472
D	87.7	72.0	86.0	9.8	44.4	1.6474
E	91.3	59.0	78.0	13.0	55.6	1.7451
F	91.3	52.8	75.9	6.5	50.6	1.7050
G	92.3	59.7	79.8		88.5	1.9469
H	93.2	50.9	73.1		78.2	1.8932
I	93.9	51.9	74.0	14.4	173	2.2380
J	94.6				185	2.2672
K	97.5	42.0	67.8	17.6	250	2.3979
L		32.8	43.2		217	2.3365
M		36.0	41.8			



第3圖 破碎比較強度と酸化度との關係

圖より強度 (s) と酸化度 (x) との間の相關關係を求めると

$$r_{x-s} = -0.748$$

$$t_0 = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{N-2} = -3.20$$

t 分布表より $t(n=8, \alpha=0.025)=2.75$ 即ち 2.5% の危険率で負の相關關係があると云へる。尙それ等より s の x に対する回歸方程式を求めると、

$$s = -0.808 (x - 90.58) + 78.65 \pm 2.81$$

となる。

強度と SiO_2 との間には余り顯著な關係が見られず、之等の燒結鑛試料に於ては酸化度が優先的に強度を支配してゐると云へよう。

この破碎試験の方法は、かゝる少量の試料に對しては比較的満足すべき結果を與へ得ると考へられるが、實際操業に於ける試験方法として應用する場合には、採取する試料の量、粒度、容器の大きさ、落下する重錘の重量等の間の關係を検討し、適當な大きさのものを撰ぶことが必要であるし、又落下強度その他の強度試験方法と比較検討することが必要である。而して燒結鑛に適當した強度試験の方法が確立され、かゝる強度の高爐操業に於て演ずべき役割が究明されることが望ましい。

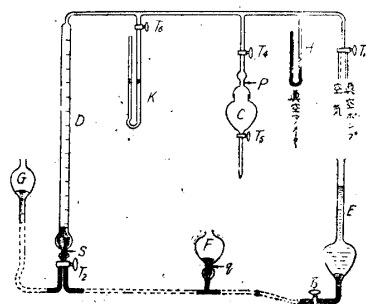
4. S. K. 氣孔率

燒結鑛は普通著しく多孔質であつて、その氣孔率測定方法は燒結鑛規格²⁶⁾に依つて規定され、普通燒結鑛の氣孔率は 50~60% である。最近所謂“スウェーデン燒結鑛”に依つて細胞型燒結鑛が認識されるにつれて、同じ氣孔率を有するものでも、小さな氣孔を數多く含有するものと、大きな氣孔を數少く含有するものとに區別されるべきで、成可く小さな氣孔を多數含有するものが望ましいと考へられている。

Saunders & Tress⁹⁾ は鑛石及び鐵鑛石の一つの判定法として“S. K. Porosity Test”を發表し、一般に測定されてゐる氣孔率を更に細かく區別することを提案している。普通に測定せられてゐる氣孔率は空氣は自由に出入し得るが水銀は自由に出入し得ない氣孔の鑛石容量に對する割合である。S. K. 氣孔率は流體として水銀と空氣との間に水を使用し、更に眞空下に於ける水銀を用ひるもので、その測定裝置は第4圖に示す如きものである。その詳細は原文を參考されたいが一言すれば、4~10 mesh の試料を容量約 100 cc の C なる容器に採り、始め眞空下に於て水銀を満たし、次に常壓に戻し、更に順次 Hg を空氣、水と置換して行き、それ等流體の容積を D, E のビュレットにて求めるのである。測定結果を第3表に示す。

第3表を見ると嵩比重 ρ は普通のものでは2前後のものが多く、細胞型燒結鑛に近い K は 1.33 で著しく低く、典型的な細胞型燒結鑛と考へられる M は 1.16 である。 ΔV_p は眞空下に於ては水銀は通さぬが、1氣壓に戻した場合に水銀が入る氣孔を示すものであつて K, M は何れも他に比べて可成り大きい。之は $\Delta V_{\text{air/Hg}}$ の氣孔より一段と大きな氣孔を示しているわけで普通の氣孔率には含まれぬ氣孔である。 $\Delta V_{\text{air/Hg}}$ は普通鑛石等に於て求められる氣孔率に相當するものであつて、第3表に依れば 3.3~8.9 の間にあり、燒結鑛規格に依る値 50~60 に比べて著しく小さく、又多孔質の鑛石であるゴア褐鐵鑛 (21.3%), ユタ赤鐵鑛 (22.6%) に比しても著しく小さいことが知られる。之は燒結鑛の氣孔率を考へる場合燒結鑛の特徴として十分留意さるべき事柄であらう。水に依つて $\Delta V_{\text{air/Hg}}$ を細分化することは余り意味がない様に思はれる。

以上の事から考へると、鑛石並びに燒結鑛に於ては被還元性を考慮する場合の S. K. 氣孔率としては $\Delta V_p + \Delta V_{\text{Hg/Air}}$ を考へた方が良い様に思はれるのでその値を第3表の最後の欄に記して



第4圖 S. K. 氣孔率測定裝置

見た、之より見ると普通の焼結鑛で 6.5~14.4 であり、細胞型或はそれに近い K M では夫々 17.6 及び 21.1 で普通焼結鑛よりは大きいに違ないが然し之を以て細胞型の氣孔を判別すること

第 3 表 S. K. 氣 孔 率

種 類	ρ	ρ_{Hg}	V_{Hg} a	Voids Hg a	b	p	ΔV Air/Hg	(b) H ₂ O/Hg	Air/H ₂ O	$p + \text{Air/Hg}$
焼	A	1.93	3.94	49.0	51.0	104	3.9	7.6	3	8.6
	C	2.15	4.45	48.3	51.7	107	3.6	5.0	2.9	9.8
	D	2.06	4.33	48.1	51.9	108	3.2	6.6	3.3	13.0
	E	1.68	3.84	43.6	56.4	129	4.1	8.9	6.7	6.5
	F	1.99	4.52	43.7	56.3	129	3.2	3.3	1.3	14.4
	I	1.56	3.89	40.4	59.6	148	6.5	7.9	7.2	17.6
結	K	1.33	4.49	29.7	70.3	237	9.3	8.3	0.5	21.1
	M	1.16	4.67	24.8	75.2	303	13.9	7.2	4.4	7.8
	アフリカ	2.49	4.87	51.2	48.8	95	1.0	6.8	4.4	25.6
鑛	ユゴ	2.01	3.78	53.1	46.9	88	3.0	22.6	16.2	4.3
	ゴ	1.98	3.85	51.4	48.6	95	5.6	21.3	17.0	26.9
	釜 石	2.25	4.06	53.3	46.7	88	1.3	3.0	1.1	4.3

ρ : 容器に入れたまゝの嵩比重 ρ_{Hg} : Hg で空間を満たした時の嵩比重 (見掛比重) a は $V_{\text{Hg}} + \text{Voids Hg}$ = 100 とした時の値, b は V_{Hg} を 100 に換算した時の夫々の値である。

は困難である。後述の還元試験の結果が示す如く、細胞型の氣孔が還元速度に及ぼす影響は著しいと思われるので、水銀の出入し得る氣孔を更に細分化して測定し得る方法が見出されることが望ましい。

普通の焼結鑛は Joseph 等²⁸⁾ が指摘する所の直接被還元性を支配するであらう氣孔は寧ろ少く、多くは寧ろ鑛石粒度或は破碎に關聯すべきものである様に思はれる。

5. 還 元 試 験

鑛石の還元速度に關する報告は多いが、焼結鑛の還元速度に關する報告は比較的少い。それ等の報告は H₂, CO 或はその他のガスに依る還元試験の結果、焼結鑛の種類に依つて可成り著しい還元速度の相違が見られることを指摘して居るが、尙深く研究されていない。^{24) 29) - 31)} 被還元性に關しては鑛石に於てさへ還元の條件例へばガスの種類、流速、還元温度、鑛石試料の粒度、重量等の還元速度との關係が十分明らかにされていると云へず、従つて被還元性の試験の方法も一定したものが決められていない。まして焼結鑛に於ては余り検討されていないが、茲に CO 並びに H₂ に依つて行つた結果についてのべる。

i) CO に依る還元試験

筆者の一人は先に焼結鑛の被還元性を検討する基礎的な實驗を行つたが、³²⁾ それに使用せる裝置を利用して還元試験を行つた。即ち S. K. 氣孔率に使用せると同じ試料 (4~10 mesh) のもの 2.5g を内径 15mm 高さ 5mm 平底薄肉の石英坩堝に秤量して、スプリングバランスに垂し、内径 32mm の透明反應管を挿入して一度眞空に引き N₂ を導入する。N₂ を通じつゝ豫め 900°C に保つてある爐を挿入して温度を上げ 900°C に達した後に CO ガスを切換へて還元を始める。還元温度は温度自動調節器にて一定に保たれる。CO は 200cc/min の流量で流し、CO は CO₂ ボンベより 1,100°C に加熱してある黒鉛上に CO₂ を通じ、KOH aq. KOH P₂O₅ で洗つて還元管に通ずる。還元が進行しなくなつたら一度 N₂ に切換へ更に H₂ を通じて還元を續行せしめて還元を終了せしめそれより有効酸素量を求める。

還元率と時間との關係を第 5 圖に示す。茲に還元率とは還元困難な A, B, C, の試料を除いては、H₂ に依る還元によつて得た有効酸素量に對する逸出酸素量の割合を 100 分率で表わした

28) Joseph, T. L.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Iron Steel Div. 120 (1936), 72.

29) Joseph, T. L., E. P. Barrett and C. E. Wood: Blast Furnace Steel Plant, 21 (1933), 1447.

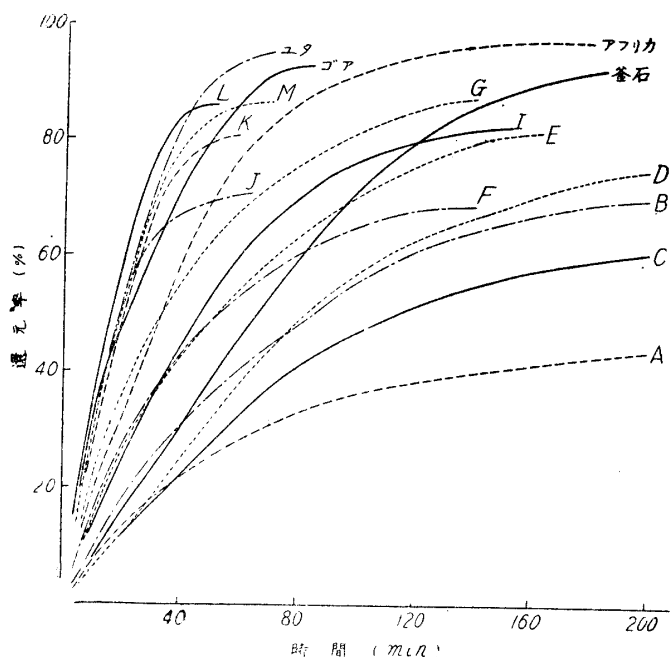
30) Banett E. P. and C. E. Wood: U. S. Bur. Mines, R. I. No. 4569.

31) Sengfelder G.: Stahl u. Eisen 70 (1950), 765.

32) 高橋愛和: 選研彙報 5 (1949), No. 2, 24.

もので、他の有効酸素量は分析結果より求めたものである。この場合勿論厳密に云へば多かれ少かれ、炭素析出を生じ、或は還元鐵への滲炭が起つてゐる筈であり、或る試料では時折著しい炭素析出を起す場合もあるが、概して比較的少く、被還元性を比較する爲には無視しても差支えない程度である。

燒結鐵の組織は均一なものではなく酸化鐵と matrix とが混在してゐるものであり、又場所に依つて可成り差異があるものである。従つて或る大きさの粒度を採用すれば試料の不均一性は免かれず鐵石に比べて可成りのばらつきを示すのはさけ難いと思はれる。然し乍ら一方、燒結鐵に於ては matrix の状態が還元速度に可成りの影響を與へることが推測され、従つてその影響を見る爲には粉狀試料よりも或る程度の粒度を持つたものが望ましい。この際使用せる試料は 4~10 mesh で可成りかゝる要素を加味したものと考へられる。尙之等の結果は試料に依つて可成りの巾を持つたばらつきを示すものもあるが圖示せる還元曲線は數回の試験の平均を示したものである。



第5圖 CO に依る還元試験結果

第5圖に見られる如く燒結鐵試料に依つて著しい相違が見られ最も還元の遅いものは180分で尙漸く50%に足らず一方最も速いものは50分足らずで還元を終つてゐる。この還元の條件は實際高爐の場合と著しく相違して居り従つてこの結果から直ちに高爐に於ける還元状況を推測することは出来ず、それに關しては今後の研究に俟たねばならないが、燒結鐵がその種類に依つて斯く著しい相違を示すことがこの場合についても認識される所である。

之等の曲線から燒結鐵の還元曲線の特徴を拾つて見ると 1) 一般に初期の還元速度が速く、後半になるにつれて遅くなり、而も CO では最終點が早く大體 80% 前後で停止するものが多い。之は燒結鐵の有する多孔性の爲初期に於けるガスとの接觸面積が大きいこと、燒結鐵の組織が均一でなく、酸化鐵が matrix と混在し、一部のものに於ては酸化鐵が matrix に包まれてゐること、又 matrix 自身も酸化鐵を多かれ少かれ含み、そのものの酸化鐵は一般に還元し難いこと等の點より推察される所である。2) 細胞型燒結鐵に屬すると考へられる K, L, M の試料に於ては還元速度著しく速く、還元容易と考へられるゴア褐鐵鐵、ユタ赤鐵鐵より尙一段と速いと云ふことで之は從來燒結鐵は還元され難いものであるとされて居た概念に全く反する驚くべき事實である。殊に之等燒結鐵の原料が還元の比較的困難であると考へられある磁鐵鐵及び砂鐵であることを考慮すれば一層その感を深くするのである。

之等の還元曲線より比較還元數値を得ることは種々問題となる所であるが、茲では筆者の一人が先に行つた場合の方法に倣つて求めることにする。唯この場合には先の場合の重量の減少に對して、重量比を以て表はした還元割合を取り、その自乗と時間との關係を求めると第6圖の如き曲線が得られる。圖に見られる如くこの場合にも相當な範圍に亘り直線關係が見出されるのでその直線の傾斜より、 k を求めて比較還元數値とする。但し

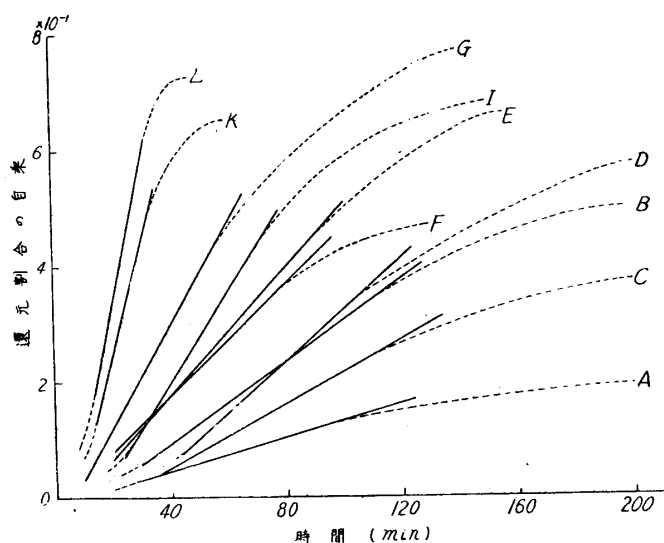
$$w^2 = kt$$

w : 還元率 (重量比)

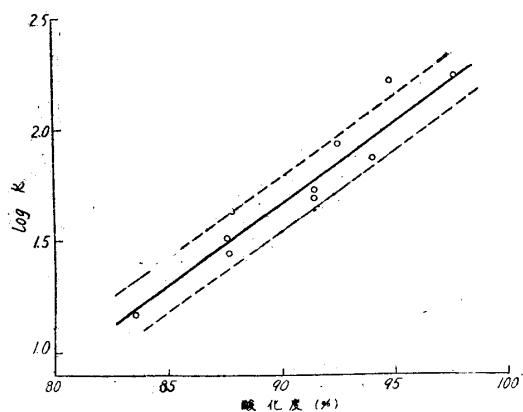
t : 時間(分)

第 2 表に k の値を記す.

鑛石に於ても酸化度の高い赤鐵鑛が酸化度低い磁鐵鑛より還元速度が著しく速いことは良く知



第 6 圖 還元割合の自乗と時間との関係



第 7 圖 $\log k$ と酸化度との関係

焼結鑛の熔融状態は過度に過ぎれば matrix を多くして或はファイヤライトの如きものを生成し易く還元性を害ふし、余り少ければ十分焼結が進まず強度の不足を來すことが考へられる。現在の所熔融度合を規定する方式は決められていないので、焼結鑛の外見、並びに顯微鏡組織から酸化鐵並びに matrix の生成並びに生長状態を觀察して知る程度である。

tot. Fe, 及び SiO_2 含有量についても被還元性との直接関係は見出し難い。

ii) H_2 に依る還元試験

比較的還元のし難い焼結鑛の如きものに於ては CO と H_2 に依つてその還元速度を著しく異にすることは、筆者の一人に依つて既に指摘した所である。³²⁾ 茲に H_2 に依る試験も多少行はれたのでその結果に就いて述べる。

装置としては學振法に依る H_2 還元による酸素定量装置を用いたものである。焼結鑛中の多少の炭素を顧慮してニッケルトリアを働かせている。生成する水の吸収管を 2 組用意してコックに依つて切換へられる如くし、適時に連續して測定出来る様にした。

最初 60 mesh 以下の試料を用ひ 800°C で還元したが著しく還元の悪いものを除いては還元速度の變異が明瞭に見られないので 6~7 mesh の試料を用いて、 600°C で行つた。試料は 1g を秤量して、石英製ボートに採り、 H_2 は 72cc/min (=10 Amp) の流量で流した。この場合有効酸素量としては 600°C で 7 hr 保つた後、溫度を 900°C に上げ 2 hr 還元して得た酸素量を以

られてゐる所である。焼結鑛に於ても酸化度が最も被還元性を支配すると考へられ、スウェーデン焼結鑛に於ては成可く酸化度を高くして還元性を良くすることが行はれてゐる。酸化度と $\log k$ との關係を求めると第 7 圖の如くであり、その測定値より比較還元數値と酸化度 (x) との相關關係を求めると

$$r_{k'-x} = 0.9241$$

$$t_0 = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{N-2} = 6.84$$

$$t \text{ 分布表より } t(n=8, \alpha=0.001) = 5.04$$

即ち 0.1% の危險率で正の相關關係があると云へる。尙それ等より $\log k$ の x に對する回歸方程式を求めると、

$$\log k = 0.0737(x - 90.72) + 1.7366 \pm 0.124$$

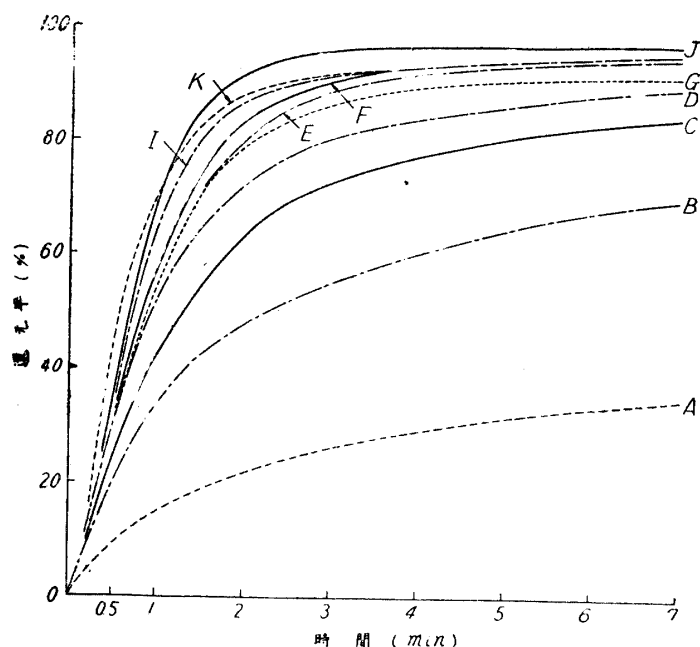
となる。

被還元性に關係を有するものとして酸化度の他に氣孔率、熔融程度、 SiO_2 含有量或は tot. Fe 含有量等が考へられる。氣孔率に関しては既に 4 節に指摘した如く、S. K. 氣孔率の $\Delta V_p + \Delta V_{\text{Air/Hg}}$ を取つて見ても被還元性との直接關係は見られない。又細胞型焼結鑛に見られる如く還元速度を著しく促進してゐるであらうと考へられる氣孔率も S. K. 氣孔率は尙不十分であつて、より大きい氣孔を細分して測定する方法の必要性が示唆される。

てした。A, B, C, の試料を除いてはこの程度で殆んど還元され更に $1,000^{\circ}\text{C}$ に 1 hr 保つた後でも吸収管増量はブランク程度である。A, B, C の試料にあつては $1,000^{\circ}\text{C}$ で 3 hr 場合に依つては更に適當時間還元して増量がブランク程度になつた値を以て有効酸素量とした。

還元試験の結果は第8圖に示す如くである。之に依つて見ると A, B, C, D の比較的還元し難い試料を除いては、初期の還元は比較的速く 1.5~2 hr で 80~90% 位の還元率を示してゐるがその後は頗る遅く 7 hr を経過しても尙徐々にではあるが上昇する傾向を示している。比較的還元し難い試料に於ては、A は著しく遅く、B, C, D とそれに續いている。以後 E~K に亘つては G が稍遅く E F がそれに次ぎ、J が最も還元が良くなつてゐるがそれ等は比較的接近してゐる。

H_2 の場合に於ても大體酸化度の低いものから高いものになつて行くにつれて還元速度は速くなつてゐる傾向は見られるが、その順序は CO の場合と一致してゐるわけではない。CO に依る還元の場合には A から M に亘つて廣い範圍に適當にばらつてゐるが、 H_2 に依る還元の場合には A が著しくかけ離れて居り、一方細胞型に近い焼結鑛の還元曲線もその特徴が顯著に現われてゐない。CO と H_2 に依る還元曲線に著しい相違のあることは認められるがその詳細についてはより詳細な實驗結果に俟たねばならない。



第8圖 H_2 に依る還元試験結果

6. 顯微鏡組織

焼結鑛の組織は場所に依つて可成り著しい相違を示して居り、従つて同じ種類の試料であつてもその代表的な組織を決定することは容易ではない。

先づ外見上の組織について云へば、普通の焼結鑛は一見よく熔融した跡が見られ、氣孔も大きく寫眞 1—a は特に著しきもの寫眞 1—b は普通に見られるものである。之に對して細胞型焼結鑛に屬する K なる焼結鑛は寫眞 1—c に示す如く、a とは見るからに違つた様子をして居り、更に典型的な細胞型焼結鑛と考へられる L, M, なる試料は寫眞 1—d 及び e に示す如くコースの如き外觀を有してゐる。以下簡単に各試料の組織に就いて一言する。

A: 見掛も良く熔融して居り、顯微鏡の組織も大きく發達せる matrix を示し、magnetite の粒子が matrix に包まれて、典型的 hard sinter の組織を示し、ファイヤライトも良く見られる。寫眞 2 はよく熔融している典型的なファイヤライト組織を示すものである。

B: 之も良く熔融しているが、このものは magnetite が大きく成長し、又 matrix は左程多くはないけれど木摺狀ファイヤライトがよく出ている。

C: このものは場所に依つてよく熔融している所と左程熔融してゐない所とがあり、顯微鏡の組織も小さな magnetite が集つてゐて matrix の少い部があると思へば、その隣りは magnetite が大きく發達して居り、又場所に依つては大きく matrix が占領して居てファイヤライトの生成を示している。

D: この邊りからファイヤライトの生成がずつと減少して居る。そのものには尙ファイヤライ

トも見られるが matrix も左程多くなく, magnetite の粒子は大きく成長している所もある。

E: 概して magnetite 粒子も matrix も小さいが部分的に matrix が大きく成長して, 所々にファイヤライトも見られるが硝子質に近いと考へられるものが多い。(寫眞3)(寫眞4)

F: この特徴は比較的規則性のある八面體の結晶を良く示している。matrix は可成り発達している所もあるが, 木摺状ファイヤライトは認められず又 magnetite 粒子の周邊部が hematite に變つてゐる所も見られる。

G: 比較的 macro 的にも多孔質である。酸化も可成り進んで居り, magnetite の外側から内側に向つて hematite に變つてゐるものが多いが, 部分的には殆んど hematite になつてゐる所も見られる。(寫眞5)

H, J: は共に結晶粒子が比較的小さく, matrix も余り発達していない。そして matrix 少く酸化鐵粒子が隣合つてゐる所が多い。macro 的にも多孔質で酸化は可成り進んでいる。(寫眞6)

I: 之も結晶粒子が小さく, matrix も余り発達していない。酸化も相當進んでいるのが見られる。

K: 余り熔融していない部分は細かい hematite が存在して形も不規則であり magnetite は殆んど見られない。一方よく熔融している部分は magnetite が多く粒子も可成り成長しているが形は不規則である。(寫眞7)

L: micro 的にも著しく氣孔が多く, 不規則な大きな hematite の粒子も存在するが, 多くは細かい hematite が雲状に聚合して居て, その間を matrix が埋めていると云ふ具合で, magnetite は殆んど見受けられない。(寫眞8)

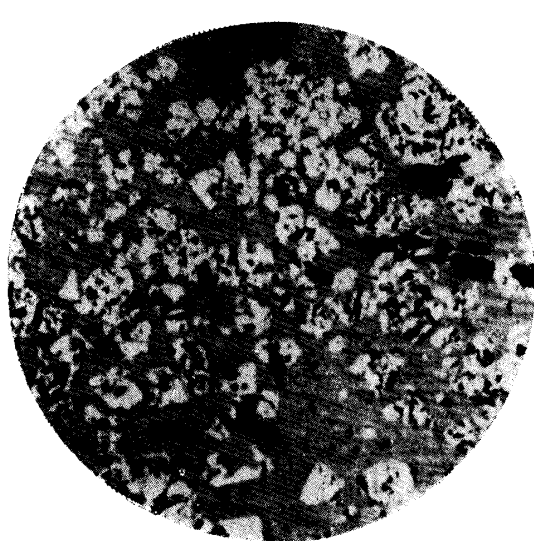
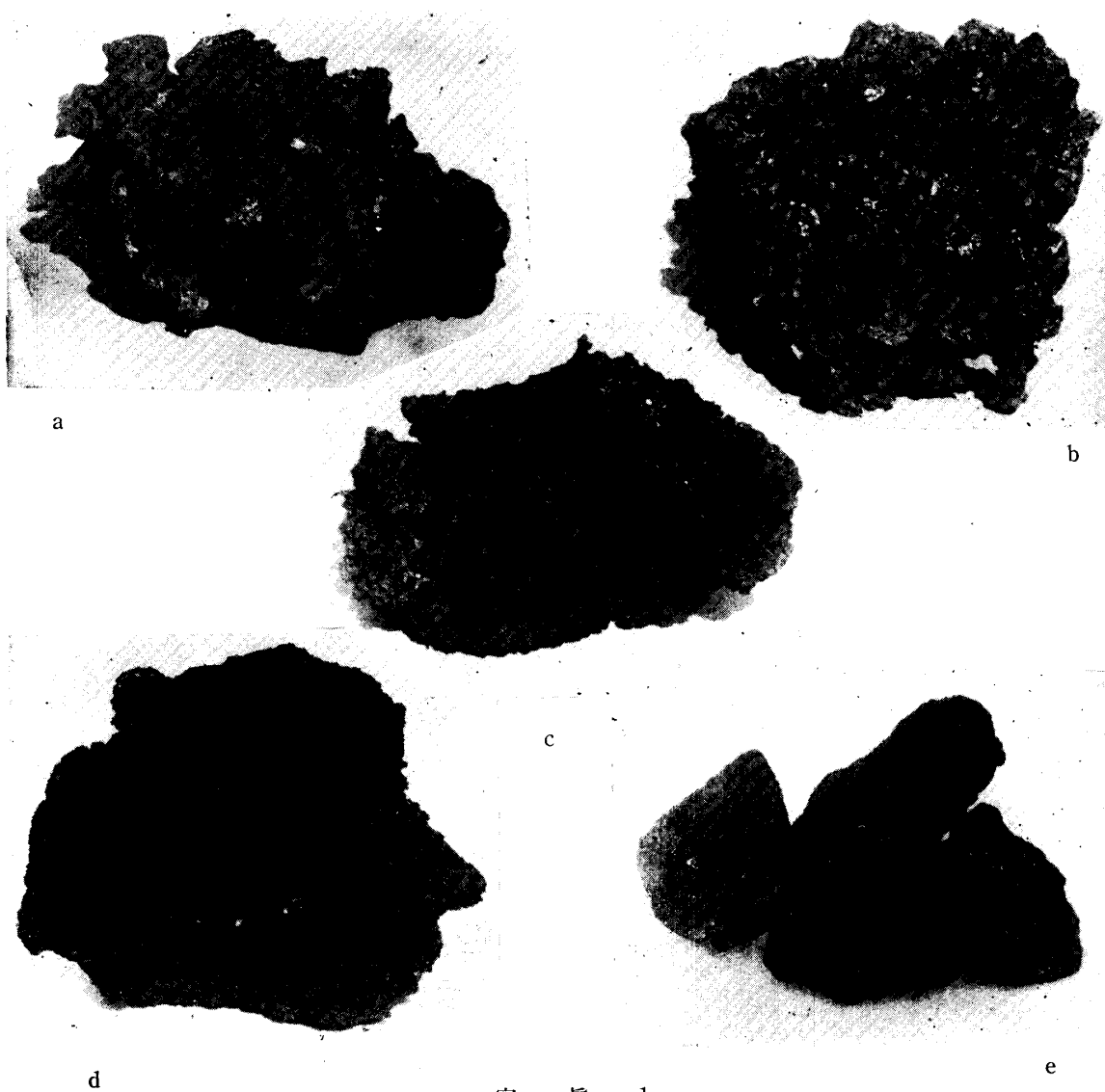
M: 之は砂鐵より作つた焼結鑛で著しく micro 的にも多孔質で不規則な大きな hematite 粒子が matrix によつて連繫されていると云つた具合である。比較的大きく聚合している部分では, hematite と matrix とが比較的細かく不規則に入り混つている。(寫眞9)

7. 總 括

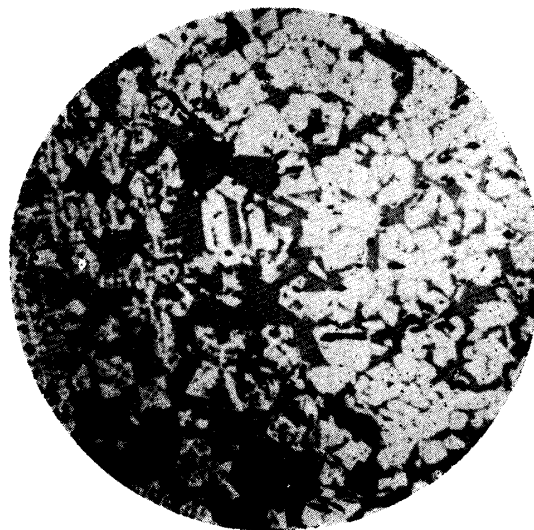
以上 10 種類ばかりの焼結鑛について, 強度, 被還元性について, 化學組織, S. K. 氣孔率, 顯微鏡組織等と對比し乍ら検討して見たのであるが, 之等の焼結鑛に於ては焼結鑛の酸化度が最も大きな要素になつてゐる様に思はれる。即ち酸化度を高くすれば被還元性は良くなるが, 強度の低下は免れないし, 酸化度を低くすればファイヤライトの生成も多くなり被還元性は低下するが強度は強くなると云ふ傾向は明らかである。茲に於ては強度並びに比較還元數値と酸化度との間の相關關係を求めただけで, それ等の間に相關關係の高いことを示したのであるが, その他 tot. Fe とか SiO_2 とか氣孔率, 組織等が多かれ少かれ影響を及ぼしてゐるものと考へられる。焼結鑛は原料鑛石の種類に依つてその焼結過程が著しく相違すると考へられてゐるので, 少くとも使用原料鑛石が大體一致して居る一つの工場に於て, それ等の關係を求めて見たら可成り明確にそれ等の關係を指摘し得ることが期待されるが, 將來機會を得て検討して見たい。

之等の試料を大別すれば著しく酸化度の低いもの A—D, 普通の焼結鑛に屬すべきものと考へられるもの E—K があり, 更に特殊な細胞型に屬する L, M と3種類に分けられる。(i)に屬するものは還元困難な釜石磁鐵鑛より尙還元が遅いと云ふことは, 被還元性の立場から考へて決して望ましいこと、思はれない。而も最も焼結し難い, 従つて強度も確保し難い褐鐵鑛を原料とした焼結鑛が多くこの種に屬してゐるのは褐鐵鑛焼結の場合特に強度に留意してゐる結果かとも思はれる。

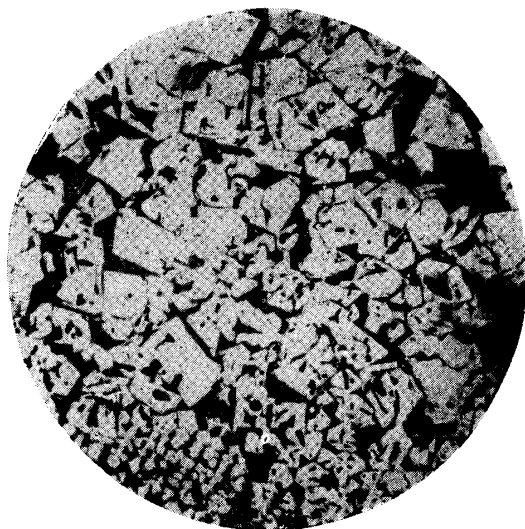
(ii)に屬するものは一應強度と被還元性の兩者に留意して作られた焼結鑛と考へられるもので最も關心の深い所であらう。酸化度を高くすれば焼結鑛の熔融點は上昇して来る。従つて一分に焼結させるにはそれだけ高い溫度を必要とするわけであるが, 酸化度を高くし高温で焼結させると云ふことに依つて強度を余り害ふことなく被還元性の良い焼結鑛を作ることが可能であれば大變望ましいことではないかと考へられる。



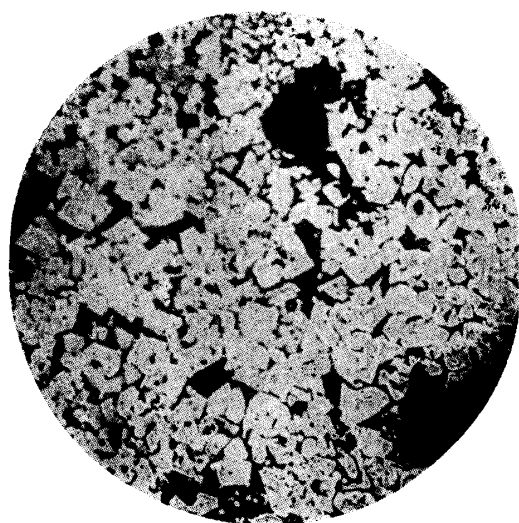
寫 眞 2



寫 眞 3



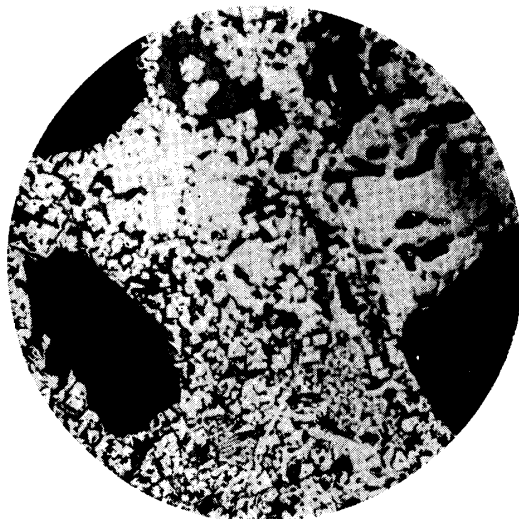
寫 眞 4



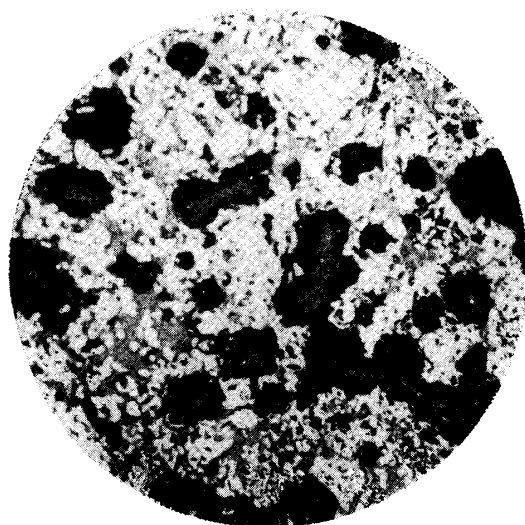
寫 眞 5



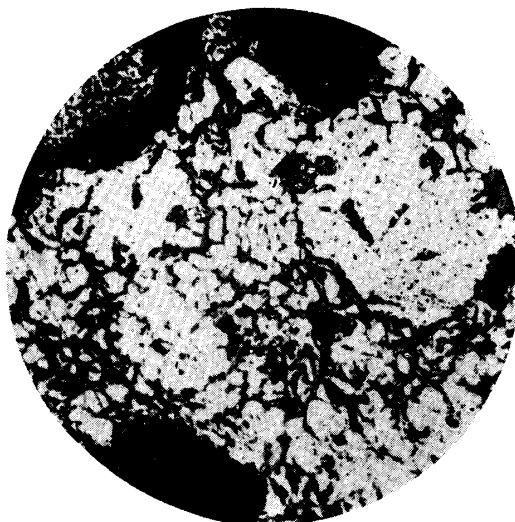
寫 眞 6



寫 眞 7



寫 眞 8



寫 眞 9

(iii) に屬すものは出来るだけ酸化度を高くし、余り熔融させずに焼いたものであつて、燒結鑛としては特殊に屬するものであらう。かゝる燒結鑛はこの試験に依つては低い強度を示しているが、之を碎いて見ると左程弱いものとも思はれず尙相當の強さを持つてゐるので之は試料の作製に問題があるのか、試験法そのものがかうしたものに對しては好ましくないものか尙他の方法と比較検討することが必要である。

高爐に於て、燒結鑛の強度が左程要求されず、強度はコークスに頼つて、かゝる細胞型燒結鑛で製鍊に差支ないと云ふことが明らかになれば、かゝる著しく還元容易な燒結鑛の利點は大きいと考へられる。殊に小型の木炭熔鑛爐等に於ては或は最も望ましい裝入物でなからうかと考へられる。とも角かゝる燒結鑛の出現は從來の燒結鑛の考へ方を根本から覆すものであるが、今の所かゝる燒結鑛は原料鑛石に著しく支配され、磁鐵鑛或は磁鐵鑛、砂鐵に於てのみ可能と考へられている様である。然しかゝる方向への研究は必ずや盛んになるであらう。

近時ベレタイジングが大いに宣傳されつゝあるが、尙燒結鑛に於ては燒結鑛の果す役割があると思へられるし、燒結鑛も斯く改めて取上げられてからの日尙淺く未だ研究さるべき分野も多く、従つてそれだけ燒結鑛に對する發展も期待出来るわけである。

最も簡単な故障の少い機械でとも角も固めれば良いと云ふ考へ方から解放されて、燒結作業と雖も操業を細かく調節することに依つて成品の性質を左右し得ると云ふ認識こそ明日の燒結鑛の發展を約束するものであらう。

終りに臨み 54 小委員會に於て常に御教示と御鞭達を賜つてゐる倭國一博士を始め、多くの御助言と御便宜を賜つた委員の方々に厚く御禮申し上げる次第である。この研究の一部は野村忠君、國井弘道君に依つて遂行されたことを茲に記して兩兄に厚く感謝の意を表する。尙この研究費が一部科學研究費補助により實施されたことを附記して謝意を表する。